# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-044875

(43)Date of publication of application: 15.02.2000

(51)Int.CI.

C09D183/04 B05D 7/24 C08J 9/26 C08L 83/04 C09D 5/25 C09D105/00 C09D125/02 C09D133/06 C09D139/00 C09D171/02

(21)Application number: 11-135619

(22)Date of filing:

17.05.1999

(71)Applicant : JSR CORP

(72)Inventor: AKIIKE TOSHIYUKI

KONNO KEIICHI SHIBA TADAHIRO GOTO KOHEI

(30)Priority

Priority number: 10135783

Priority date: 18.05.1998

Priority country: JP

# (54) FILM-FORMING COMPOSITION, METHOD FOR FORMING FILM AND LOW DENSITY FILM (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of improving dielectric characteristics and expressing excellent adhering properties to a substrate by bringing the composition to contain a specific alkyltrialkoxysilane, a metal chelate compound and a compound having a polyalkylene oxide structure.

SOLUTION: This composition contains (A) the hydrolyzed product and its partially condensed product or either one of them of a compound expressed by the formula [R1 and R2 are each an organic group; (n) is 0-2 integer], (B) a metal chelate compound and (C) a compound having a polyalkylene oxide structure. The composition preferably contains (D) an organic solvent (preferably one having <250° C boiling point). A film can be formed on a substrate by coating the composition on the base plate, heating at the boiling point or a temperature lower than the decomposition temperature of the ingredient C to partly cure the ingredient A and the ingredient B, and successively heating and curing at the boiling point or a temperature equal to or higher than the decomposition temperature of the ingredient C.

**LEGAL STATUS** 

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-44875 (P2000-44875A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	<b>設別記号</b>	FI	テーマコード(参考)	
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04		
B 0 5 D 7/24	302	B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y		
C 0 8 J 9/26	102	C 0 8 J 9/26 1 0 2		
C08L 83/04		C 0 8 L 83/04		
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25		
	審査請求	未請求 請求項の数6 OL (全 8 頁	<b>最終頁に続く</b>	
(21) 出願番号	<b>特顧平11-135619</b>	(71) 出願人 000004178		
		ジェイエスアール株式会	±	
(22)出願日	平成11年5月17日(1999.5.17) 東京都中央区築地2		1番24号	
		(72)発明者 秋池 利之		
(31)優先権主張番号	特願平10-135783	東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ		
(32)優先日	平成10年 5 月18日 (1998. 5. 18)	スアール株式会社内		
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者 今野 圭一		
		東京都中央区築地二丁目	11番24号ジェイエ	
		スアール株式会社内		
		(72)発明者 柴 唯啓		
		東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ		
		スアール株式会社内		
			最終頁に続く	

# (54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度膜

#### (57)【要約】

【目的】 誘電率特性、密着性、塗膜の均一性等に優れた膜形成用組成物ならびに該組成物を硬化して得られる膜の製造方法を得る。

 【構成】 (A)下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方

 R¹, Si(OR²),...
 (1)

 $(R^1 \text{ および}R^1 \text{ は、同一でも異なっていても良く、それぞれ } 1 価の有機基を示し、<math>n$  は  $0 \sim 2$  の整数を表す。)

- (B) 金属キレート化合物
- (C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を 含有するととを特徴とする膜形成用組成物。

#### 【特許請求の範囲】

(A) 下記一般式(1)で表される化合 【請求項1】 物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一

R', Si (OR') 4-n

(R' およびR' は、同一でも異なっていても良く、そ れぞれ1価の有機基を示し、nは0~2の整数を表 す。)

#### (B) 金属キレート化合物

(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物 を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 さらに(D)有機溶媒を含有することを 特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し加 熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項4】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し、 前記(C)成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱 して(A)成分および(B)成分を一部硬化させ、つい で前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度で加 熱を行い硬化することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し、 前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度で (A) 成分および (B) 成分を硬化させることを特徴と する膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1記載の組成物を硬化してなる 膜。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に 一性等に優れた膜形成用組成物ならびに該組成物を硬化 して得られる膜の製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、半導体素子等における層間絶縁膜 として、CVD法等の真空プロセスで以て形成されたシ リカ(SiO、)膜が多用されている。そして、近年、 より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、S OG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテト ラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布 素子等の髙集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガ ノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜 が開発されている。しかしながら、半導体素子等のさら なる高集積化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が 要求されており、したがって、より低誘電率の層間絶縁 膜材料が求められるようになってきた。

【0003】そとで、特開平6-181201号公報に は、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成 用塗布型組成物が開示されている。かかる塗布型組成物 絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、 チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ば れる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分 子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素 化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以 上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成 物である。しかしながら、従来の有機系層間絶縁膜材料 の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不十分で あった。

【0004】本発明は、誘電率特性を改善し、下地に対 する密着性等のバランスに優れた多硬質膜形成用組成 物、該組成物を用いた膜の形成方法および膜を提供する ことを目的とする。以下、本発明を詳細に説明する。 【0005】本発明は、(A)下記一般式(1)で表さ れる化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはい ずれか一方

$$R^{1}_{0}Si(OR^{2})_{4=0}$$
 (1)

(R¹ およびR¹ は、同一でも異なっていても良く、そ れぞれ1価の有機基を示し、nは0~2の整数を表 20 す。)

#### (B) 金属キレート化合物

(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物 (以下、「PAO化合物」と示す)を含むことを特徴と する膜形成用組成物、該組成物を基板に塗布し加熱する ととを特徴とする膜の製造方法、ならびに該製造方法に より得られる膜を提供するものである。

#### 【0006】<u>(A)成分</u>

上記一般式(1)において1価の有機基としては、アル キル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙 関し、さらに詳しくは、誘電率特性、密着性、塗膜の均 30 げることができる。ここで、アルキル基としては、メチ ル基、エチル基、プロビル基、ブチル基などが挙げら れ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル 基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子が フッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1) においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基な どを挙げることができる。また、一般式(1)において nが1または2のものを使用することが好ましい。一般 式(1)で表されるアルキルアルコキシシランの具体例 としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエト 型の絶縁膜も使用されるようになってきた。また半導体 40 キシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチ ルトリイソプロポキシシラン、メチルトリーnーブトキ シシラン、メチルトリーSec-ブトキシシラン、メチ ルトリーtert-ブトキシシラン、メチルトリフェノ キシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエ トキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エ チルトリイソプロポキシシラン、エチルトリーn-ブト キシシラン、エチルトリーsec‐ブトキシシラン、エ チルトリーtertープトキシシラン、エチルトリフェ ノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の 50 プロビルトリエトキシシラン、n-プロビルトリ-n-

プロポキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシ ラン、n-プロピルトリーn-ブトキシシラン、n-ブ ロビルトリーsec-ブトキシシラン、n-プロビルト リーtertーブトキシシラン、n-プロピルトリフェ ノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソ プロビルトリエトキシシラン、イソプロビルトリーnー プロボキシシラン、イソプロピルトリイソプロボキシシ ラン、イソプロピルトリ-n-ブトキシシラン、イソプ ロビルトリーsec-ブトキシシラン、イソプロビルト リーtert-ブトキシシラン、イソプロピルトリフェ 10 -ブチルジイソプロポキシシラン、ジ-n-ブチルジ-ノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブ チルトリエトキシシラン、 n - ブチルトリ-n-プロポ キシシラン、n-ブチルトリイソプロポキシシラン、n -ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリsec-ブトキシシラン、n-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、s ecーブチルトリメトキシシラン、secーブチルイソ トリエトキシシラン、sec‐ブチルトリ‐n‐プロボ キシシラン、sec‐ブチルトリイソプロポキシシラ ン、sec-ブチルトリーn-ブトキシシラン、sec 20 ルジフェノキシシラン、ジーtert-ブチルジメトキ -ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチ ルトリーtertープトキシシラン、secープチルト リフェノキシシラン、tert‐ブチルトリメトキシシ ラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、tert -ブチルト-n-プロポキシシラン、tert-ブチル トリイソプロポキシシラン、tert‐ブチルトリーn ーブトキシシラン、tertーブチルトリーsecーブ トキシシラン、tert-ブチルトリーtert-ブト キシシラン、tert‐ブチルトリフェノキシシラン、 フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ 30 フェニルジ-n-ブトキシシラン、ジフェニルジ-se ラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニル トリイソプロポキシシラン、フェニルトリーn-ブトキ シシラン、フェニルトリーsecーブトキシシラン、フ ェニルトリーtert-ブトキシシラン、フェニルトリ フェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチ ルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロポキシシラ ン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジーn -ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-ブトキシシラ ン、ジメチルジーtert-ブトキシシラン、ジメチル ジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエ 40 チルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロポキシシ ラン、ジェチルジイソプロポキシシラン、ジェチルジー n-ブトキシシラン、ジエチルジ-sec-ブトキシシ ラン、ジエチルジーtertープトキシシラン、ジエチ ルジフェノキシシラン、ジーn-プロピルジメトキシシ ラン、ジーn-プロピルジエトキシシラン、ジーn-プ ロピルジーn-プロポキシシラン、ジーn-プロピルジ イソプロポキシシラン、ジーn-プロピルジーn-ブト キシシラン、シーn-プロピルジーsec-ブトキシシ ラン、ジ-n-プロピルジ-tert-ブトキシシラ

ン、ジ-n-プロピルジフェノキシシラン、ジイソプロ ピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジェトキシシラ ン、ジイソプロピルジ-n -プロポキシシラン、ジイソ プロビルジイソプロポキシシラン、ジイソプロビルジー n-ブトキシシラン、ジイソプロピルジ-sec-ブト キシシラン、ジイソプロピルジーtert‐ブトキシシ ラン、ジイソプロピルジフェノキシシラン、ジ-n-ブ チルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジェトキシシラ ン、ジーn-ブチルジーn-プロポキシシラン、ジーn n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-sec-ブト キシシラン、ジーn-ブチルジーtert-ブトキシシ ラン、ジ-n-ブチルジフェノキシシラン、ジ-sec -ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエト キシシラン、ジーsec-ブチルジーn-プロポキシシ ラン、ジ-sec-ブチルジイソプロポキシシラン、ジ -sec-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec -ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブ チルジーtert-ブトキシシラン、ジーsec-ブチ シシラン、ジーtert-ブチルジエトキシシラン、ジ -tert-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジーt ertーブチルジイソプロポキシシラン、ジーtert ープチルジーnープトキシシラン、ジーtertープチ ルジーsecーブトキシシラン、ジーtertーブチル ジーtertーブトキシシラン、ジーtertーブチル ジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジ フェニルジーエトキシシラン、ジフェニルジーnープロ ポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジ c-ブトキシシラン、ジフェニルジ-tert-ブトキ シシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルト リメトキシシラン、ケーアミノプロピルトリメトキシシ ラン、アーアミノプロピルトリエトキシシラン、アーグ リシドキシプロピルトリメトキシシラン、ィーグリシド キシプロピルトリエトキシシラン、ァートリフルオロブ ロピルトリメトキシシラン、ケートリフルオロプロピル トリエトキシシラン等の1種または2種以上が挙げられ

【0007】本発明の膜形成用組成物において、上記一 般式(1)で表される化合物のうち、n=lのアルキル トリアルコキシシランを使用することが特に好ましく、 さらに、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキ シシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニル トリエトキシシランを使用することが好ましく、さら に、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキ シシランを全アルキルアルコキシシランの70mo1% 以上使用することが、より耐熱性と低誘電性のバランス がとれた硬化物を形成することができる膜形成用組成物 50 が得られる点で好ましい。また、(A)成分が一般式

(1)で表される化合物の部分縮合物である場合には、 ポリスチレン換算重量平均分子量で500~10000 0であることが好ましい。

【0008】 (B) 成分本発明で使用することのできる 金属キレート化合物としては、下記一般式(2)で表さ れる化合物を挙げることができる。

R', M (OR'),... (2)

(R'はキレート剤、Mは金属原子、R'は炭素数2~ 5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示 し、sは金属Mの原子価、tは1~sの数を表す。) ― 10 ノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート)チタ 般式(2)のR'において、キレート剤としてはアセチ ルアセトン、アセト酢酸エチルなどを挙げることができ る。一般式(2)のR'において、アルキル基として は、メチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基などが 挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのア ルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素 原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式 (2) のR'においてアリール基としてはフェニル基、 ナフチル基などを挙げることができる。一般式(2)の Mはチタン、ジルコニウム、アルミニウム、スズ、アン 20 ナート) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリ チモン、ニオブ、タンタル、鉛などが挙げられるが、こ れらのうちMはチタンまたはジルコニウムであることと が好ましい。Mがチタンまたはジルコニウムである

(B) 成分の具体例としては、トリエトキシ・モノ (ア セチルアセトナート) チタン、トリーn-プロポキシ・ モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリイソプロボ キシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリーn ープトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ト リーsec‐ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート) チタン、トリーtert‐ブトキシ・モノ(アセチルア 30 ト)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセト セトナート) チタン、ジエトキシ・ビス (アセチルアセ トナート) チタン、ジ-n-プロポキシ・ピス (アセチ ルアセトナート) チタン、ジイソプロポキシ・ビス (ア セチルアセトナート) チタン、ジーn-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-sec-ブトキ シ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジーter t-プトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、 モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタ ン、モノーn-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナ ート) チタン、モノイソプロポキシ・トリス (アセチル 40 ニウム、モノイソプロポキシ・トリス (アセチルアセト アセトナート) チタン、モノー n - ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノーSecーブト キシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノー tert-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、 トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタ ン、トリーn-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテ ート) チタン、トリイソプロポキシ・モノ (エチルアセ トアセテート) チタン、トリーn-ブトキシ・モノ (エ チルアセトアセテート) チタン、トリーsec-ブトキ 50 ルコニウム、トリーn-ブトキシ・モノ (エチルアセト

シ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリー t ert-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チ タン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チ タン、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテ ート) チタン、ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセト アセテート) チタン、ジーn-ブトキシ・ビス (エチル アセトアセテート) チタン、ジーsec‐ブトキシ・ピ ス(エチルアセトアセテート)チタン、ジーtert-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、モ ン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセ テート) チタン、モノイソプロポキシ・トリス (エチル アセトアセテート) チタン、モノーn-ブトキシ・トリ ス(エチルアセトアセテート)チタン、モノーSec-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、 モノーtertーブトキシ・トリス (エチルアセトアセ テート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテー ト) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エ チルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセト ス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテ ート)チタン、等のチタンキレート化合物:トリエトキ シ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ -n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジル コニウム、トリイソプロポキシ・モノ (アセチルアセト ナート) ジルコニウム、トリーn-ブトキシ・モノ (ア セチルアセトナート) ジルコニウム、トリーsec-ブ トキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、 トリーtert-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナー ナート) ジルコニウム、ジーn - プロポキシ・ビス (ア セチルアセトナート) ジルコニウム、ジイソプロポキシ ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジー n -ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウ ム、ジ-sec-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナー ト) ジルコニウム、ジーtertーブトキシ・ピス (ア セチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・ト リス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノー n -プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコ ナート) ジルコニウム、モノー n ープトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノーsec -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニ ウム、モノーtert-ブトキシ・トリス(アセチルア セトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセ トナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチル アセトアセテート) ジルコニウム、トリーn - プロポキ シ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ト リイソプロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジ

アセテート) ジルコニウム、トリーsecーブトキシ・ モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー tert-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテ ート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチ ルアセトアセテート) ジルコニウム、ジイソプロポキシ ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコ ニウム、ジーSec - ブトキシ・ビス (エチルアセトア セテート) ジルコニウム、ジー tert-ブトキシ・ビ 10 ス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエト キシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウ ム、モノーn-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセ テート) ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノーn-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニ ウム、モノーSec-ブトキシ・トリス(エチルアセト アセテート) ジルコニウム、モノーtert‐ブトキシ ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テ トラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モ 20 キルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導 ノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセ テート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテー ト) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物等 の1種または2種以上が挙げられる。

【0009】金属キレートとしては、特に下記の構造の 化合物が好ましい。

(CH, (CH,) HCO) ... Ti (CH, COCH, C OCH,),

(CH, (CH,) HCO), Ti (CH, COCH, C OOC, H,),

 $(C_1H_1O)_{1-1}$ , Ti  $(CH_1COCH_1COCH_1)_{1-1}$ (C,H,O),Ti (CH,COCH,COOC,H,),  $(C_1H_1(CH_2)CO)_{1-1}T_1(CH_1COCH_2CO)$ 

 $(C_2H_3(CH_3)CO)_{42}$ , Ti  $(CH_3COCH_2CO)_{42}$ OC, H, ),

 $(CH_{1}, (CH_{2}), HCO)_{1-1}, Zr(CH_{2}, COCH_{2}, C)$ OCH,),

(CH, (CH,) HCO), Zr (CH, COCH, COOC, H,),

 $(C_4H_9O)_{4-4}Zr$  (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>),

 $(C_1H_1O)_{1-1}Zr(CH_1COCH_1COOC_1H_1)_{1}$  $(C_1H_1(CH_1)CO)_{1-1}Zr(CH_1COCH_2CO)$ 

CH,),  $(C_1H_1, (CH_2)CO)_{1-1}Zr$   $(CH_1COCH_2CO)_{1-1}Zr$ 

OC,H,),

【0010】また(B)成分の使用量は、(A)成分で

加水分解物および/またはその部分縮合物100gに対 して、通常、0.5~300mmol、好ましくは、 O. 5~200mmol、より好ましくは1~100m molの範囲内の値である。なお、(A)成分は完全に 縮合した化合物に換算するものである。

【0011】(B)成分の使用量が0.5~300mm o l の範囲内の値であれば、硬化後の塗膜厚さが均一と なり、また、硬化後の塗膜の誘電率を低くするととがで きるためである。本発明の膜形成用組成物中において、 金属キレート化合物は前記(A)成分および後述する

(C) 成分と反応した状態で存在することが好ましい。 【0012】(C)成分

ととで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエ チレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構 造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレン オキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキ シエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエテチレンア ルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロー ルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アル 体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック コポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン アルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシ エチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレ ンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソル ビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ア ルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合 物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレン グリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポ 30 リグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステ ル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪 酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げ ることができる。(C)成分の使用量は、(A)成分に 対して通常5~100重量%である。なおここで、

(A) 成分は(A) 成分が完全に縮合したものに換算す る。(C)成分の使用割合が5重量%未満では、誘電率 を下げる効果は小さく、100重量%以上では機械的強 度が低下する。

#### (D)成分

40 本発明では、通常上記(A)~(C)成分を有機溶媒に 溶解して使用する。本発明で使用される有機溶媒は、沸 点が250℃未満の有機溶媒が好ましく、具体的にはメ タノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコー ル、エチレングリコール等の多価アルコール、エチレン グリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモ ノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエ ーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロ ピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレン グリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル ある一般式(1)で表されるアルキルアルコキシランの 50 溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテー

20

q

ト、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテートエーテル溶媒、N、Nジメチルアセトアミド、N、Nージメチルホルムアミド、Nーメチルー2ーピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート等のカルボン酸エステル系溶媒等の1 10種単独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0013】また、本発明において、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メチルアミルケトン、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルを溶媒として用いると、塗布性に優れるため、これらの溶媒を使用することが特に好ましい。本発明において沸点250℃未満の有機溶媒の使用量は、(A)成分、(B)成分および(C)成分の総和量の

0.3~25倍量(重量)の範囲である。

【0014】本発明においては、上記(A)~(D)成 分以外に硬化触媒を使用することもできる。硬化触媒と しては、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、ア ルミン酸、炭酸等のアルカリ金属塩:水酸化ナトリウ ム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物:アルキルチ タン酸、りん酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等 の酸性化合物;エチレンジアミン、1,6-ヘキシレン ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラ ミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラ 30 ジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミ ン、エタノールアミン、トリエチルアミン、N-メチル モルホリン等のアミン類や、エポキシ樹脂の硬化剤とし て用いられる各種変性アミン類:3-アミノプロビルト リエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プ ロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルア ミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アニリノ プロビルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化 合物;(C, H, ), Sn(OCOC, 1 H, , ), 、(C, H, ), Sn(OCOCH=CHCO  $OCH_3$ )<sub>2</sub>,  $(C_4H_5)_2$  Sn $(OCOCH=CHCOOC_4H_5)_2$ ,  $(C_6H_{17})_2$  Sn $(OCOCH=CHCOOC_4H_5)_2$  $COC_{11}H_{23})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2$  Sn( $OCOCH=CHCOOCH_{3})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2$  $Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_5)_2$ ,  $(C_8H_{3.7})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{3.7})_3$ 、Sn(OCOC, H, , )。等のカルボン酸型有機スズ化合物:  $(C_4 H_9)_2 Sn(SCH_2 COO)_2$   $(C_4 H_9)_2 Sn(SCH_2 COOC_8 H_2 , )_2$  (C $_8$   $_7$   $)_2$  Sn(SCH $_2$  COO) $_2$  、 (C $_8$  H $_2$   $_7$   $)_2$  Sn(SCH $_2$  CH $_2$  COO) $_2$  、 (C $_8$  H 17)2 Sn(SCH, COOCH, CH, OCOCH, S)2 (C, H, 7)2 Sn(SCH, COO CH, CH, CH, OCOCH, S), (C, H,  $_1$ ), Sn(SCH, COOC, H,  $_1$ ) 2 (C<sub>6</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn(SCH<sub>2</sub> COOC<sub>12</sub> H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>,

[0015]

10 (C4H9)2Sn(SCH2COOC8H1; | O | (C4H9)2Sn(SCH2COOC8H1;

等のメルカプチド型有機錫化合物;(C, H, ); Sn=S 、(C, H 1, 7); Sn=S、

(C4H9)-Sn=S (C4H9)-Sn=S (C4H9)-Sn=S

【0017】等のスルフィド型有機錫化合物;(C, H,)₂S n=0、(C, H,,)₂Sn=O等の酸化物型有機錫酸化物と、エチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機錫化合物等を挙げることができる。

【0018】本発明の膜形成用組成物は、前記一般式 (1)で表される化合物、前記一般式(2)で表される 化合物およびPAO化合物を溶剤に溶解し、その溶液に 水を添加して反応させることにより製造することができ る。 ととで、水の使用量は上記一般式(1)で表される 化合物が有するR'O-で表される基1モル当たり、 0.3~1.2モル、好ましく、0.3~0.6モルで ある。添加する水の量が0.3~1.2モルの範囲内の 値であれば、塗膜の均一性が低下するおそれがなく、ま た、膜形成用組成物の保存安定性が低下するおそれも少 ないためである。本発明の膜形成用組成物を用いて膜を 形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗 膜を形成する。ととで、本発明の組成物を塗布すること ができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、 金属などが挙げられ、塗布方法としてはスピンコート、 ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。と とで、形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常 2~20μmである。ついで、形成された塗膜を加 熱するが、このときの加熱温度は(C)成分および必要 により使用される(E)成分が有する沸点または分解温 度未満の温度である。本発明では、(A)成分および (B) 成分の硬化膜が細孔を有するように塗膜の加熱条 件を選定する必要がある。この加熱方法としては、形成 した塗膜を前記(C)成分の沸点または分解温度未満の 温度で加熱して(A)成分および(B)成分を一部硬化

(B) 成分の硬化膜が開れを得するように整膜の加熱条件を選定する必要がある。この加熱方法としては、形成した塗膜を前記(C) 成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱して(A) 成分および(B) 成分を一部硬化させ、ついで前記(C) 成分の沸点または分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度化した硬化物とする方法などが挙げられる。通常、(C) 成分の沸点または分解温度は250~400℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。

【0019】また、本発明の膜の製造方法において、膜 50 形成用組成物を減圧状態で加熱するが、好ましくは0.

5 t o r r 以下の減圧状態で加熱することである。この ような減圧状態で膜形成用組成物を加熱(反応)すると とにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率を より低い値とすることができる。なお、減圧状態は、一 例として真空オーブンを用いて達成することができる。 【0020】また、本発明の膜の製造方法において、膜 形成用組成物を不活性ガス中で加熱するが、この不活性 ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス、などを挙げると とができるが、好ましくは窒素(窒素雰囲気を含む)中 が好ましい。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が 10 例えば5 ppm以下の値となるように使用することが好 ましい。 とのように不活性ガス中で加熱 (反応) すると とにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率を より低い値とすることができる。すなわち、加熱時にお ける周囲の酸素濃度を低下させることにより、当該膜の 熱酸化による劣化が抑制され、当該膜の誘電率をより低 い値とすることができる。また膜の誘電率は、通常、 2. 5~1. 2である。本発明の膜は、絶縁膜として好 適であり、特に髙集積回路の層間絶縁膜に適している。

【実施例】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基 づいて説明する。但し、以下の記載は、本発明の態様例 を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載 により本発明は限定されるものではない。また、実施例 および比較例中の部および%は、特記しない限り、それ ぞれ重量部および重量%であることを示している。

#### 【0022】実施例1

(1) メチルトリメトキシシシラン101.5g、メ トキシプロピオン酸メチル276.76g、テトライソ の混合溶液を60℃に加熱しながら、 アーブチロラクト ン/水(重量比4.58)混合物112.32gを1時 間かけて滴下した。混合物の滴下終了後さらに60℃で 1時間反応させ、ポリシロキサンゾルを得た。

(2)上記(1)で得たポリシロキサンゾルを15g、 ポリエチレンオキシドブロック-ポリプロピレンオキシ ドブロックーポリエチレンオキシドブロック共重合体 (三洋化成社製ニュポールPE61)1gを混合し、得 られた混合物を I T O 基板上にスピンコート法により膜 厚1.39μmに塗布し、80°Cで5分間、ついで20 40 【0026】4.誘電率 0℃で5分間加熱した後、さらに真空下で340℃、3 60℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、 さらに450℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成し た。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕 微鏡で観察したところ、10nm以下の空孔の形成が確 認された。さらに、得られた膜を下記のとおり評価し た。結果を表1に示す。

#### (膜形成用組成物の評価)

【0023】1. 塗膜の均一性

得られた膜の外観を目視にて観察し、さらに、触針式表 50 該膜形成用組成物の5%重量減温度を測定した。

12

面粗さ計(日本真空技術(株)製、Dektak303 0)を用いて、当該塗膜の表面粗さ(Ra)を測定し た。そして、塗膜の外観および得られた表面粗さ(R a) の結果から塗膜の均一性を、以下の基準で以て評価 した。評価結果を表1に示す。

〇:外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ(R a)の値が200オングストローム未満。

△: 外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ(R) a) の値が200オングストローム以上。

×:外観上、はじきやむらがある。

【0024】2.酸素プラズマアッシング性 得られた膜における有機基の吸収強度を、フーリエ変換 型赤外分光光度計(FT-IR)(日本電子(株)製、 JIR-5500)を用いて測定した。次いで、バレル 型酸素プラズマアッシング装置を用い、当該塗膜に対し て、ltorr、800W、500Sccmの条件で以 て、20分間、酸素プラズマ処理を行った。それから、 酸素プラズマ処理後の塗膜における有機基の1270 c m-1付近のSi に結合したメチル基の変角振動の強度 20 を、上記FT-IRを用いて測定した。このようにして 測定した強度の変化から、以下の基準で以て、酸素プラ ズマアッシング性を評価した。評価結果を表1に示す。

〇:有機基の吸収強度の変化が40%未満

△:有機基の吸収強度の変化が40%以上60%未満

×:有機基の吸収強度の変化が60%以上

【0025】3. 密着性試験

得られた塗膜に対して、PCT(Pressure C ooker Test) 装置(平山製作所製、PC-2 42HS-A) を用いて、121℃、100%RH、2 プロポキシチタン/アセト酢酸エチル錯体9.737g 30 気圧の条件で以て湿熱処理を施した。その後、湿熱処理 を施した塗膜に対して、JIS K5400に準拠して 碁盤目試験(テープ剥離試験)を施した。そして、同様 の試験を3回繰り返し、100個の碁盤目のうち、剥が れずに下地としてのシリコンウエファーから剥がれが生 じなかった碁盤目数の平均値(n)を算出し、下地に対 する密着性として評価した。測定結果を表1に示す。

O:nが100

△: nが50以上

×: nが50未満

得られた膜に対して、周波数100kHzの周波数で以 て、横河・ヒューレットパッカード (株) 製HP164 51 B電極およびHP4284 A プレシジョンLCRメ ータを用いて当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0027】5. 耐熱性

得られた膜形成用組成物を、セイコー電子工業(株)製 のSSC5200熱重量分析装置(TGA)を用いて、 窒素雰囲気中、10℃/分の昇温速度で以て加熱し、当 \* [0028]

14

【発明の効果】本発明の組成物を硬化して得られる膜は、塗膜の均一性、酸素プラズマアッシング性、密着

性、誘電率特性、耐熱性に優れる。

#### 6. 密度

シリコンウエハーにスピンコートで塗工した膜の膜厚から塗膜の体積と塗膜の重量から密度を求めた。

#### 7. 空隙率

空孔率は空孔形成剤未添加のシリコンウエハーに塗工した塗膜との密度比較から次の計算式から求めた。

空孔率 (%) = (1 - (空孔形成塗膜の密度/空孔形成) 剤未添加塗膜の密度)。

なお、空孔形成塗膜とは本実施例で得られた膜を、空孔 形成材未添加塗膜とは本実施例において(C)成分を添 10 加しない以外は実施例と同様にして得た膜を示す。

# 【表1】

	<b>第</b> 例
<b>逾</b> 剪均性	0
酸プラズファンノノ性	0
密着生	0
調率	1. 98
耐性 (C)	>600
密度g/cmi	1. 09
空解 ↔	15

20

\*

#### フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
C O 9 D 105/00		C O 9 D 105/00	
125/02 133/06 139/00 171/02		125/02	
		133/06	
		139/00	
		171/02	

# (72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ スアール株式会社内